

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° d publication :
(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 348 950

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 77 12300

(54) Article polymérique décoratif contenant des fibres.

(51) Classification internationale (Int. Cl.²). C 08 L 101/00; C 08 K 5/00, 7/02.

(22) Date de dépôt 22 avril 1977, à 16 h 3 mn.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *Demande de brevet déposée aux Etats-Unis d'Amérique le
23 avril 1976, n. 679.906 aux noms de Richard Vernon Westerman et Ray Brown
Duggins.*

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — «Listes» n. 46 du 18-11-1977.

(71) Déposant : Société dite : E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY, résidant
aux Etats-Unis d'Amérique.

(72) Invention de :

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Beau de Loménie, 55, rue d'Amsterdam, 75008 Paris.

La présente invention concerne des polymères réticulés contenant des charges et, plus particulièrement, des articles polymériques tachetés, esthétiquement agréables, contenant des charges de trihydrate d'alumine et des fibres courtes et colorées.

5 Les plastiques contenant des charges et divers procédés pour fabriquer des articles façonnés constituent une technique bien développée et font intervenir de nombreux produits. Un tel produit est le simili-marbre. Des simili-marbres à base de poly(méthacrylate de méthyle) contenant des charges sont décrits dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique n° 27 093,
10 3 488 246, 3 642 975, 3 663 493 et 3 847 865. Ce dernier brevet décrit l'utilisation de trihydrate d'alumine comme charge pour produire un article translucide et énumère les diverses propriétés intéressantes de l'article. La communication d'effets de coloration autres qu'un ombrage uniforme nécessite cependant un procédé relativement compliqué.

15 Des articles contenant des fibres de verre à base de polyesters non saturés sont décrits par exemple dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3 903 343. Dans ce brevet, les fibres de verre constituent une grande proportion des articles (environ 30 % en poids).

Aucun de ces brevets ne décrit ou ne suggère un article
20 polymérique ayant un effet tacheté d'esthétique agréable.

L'invention propose un article tacheté qui contient :
(A) entre 20 et 70 parties en poids d'un polymère réticulé ayant une température de transition vitreuse d'au moins 70°C,
(B) entre 80 et 30 parties en poids d'une charge inactive, et
25 (C) entre 0,01 et 2 %, en poids de l'article, de fibres courtes et colorées.

L'invention propose également une composition de consistance liquide contenant :
(A) entre 20 et 70 parties en poids d'un sirop ou d'un monomère, pourvu que le polymère final soit réticulé et possède une température de transition
30 vitreuse d'au moins 70°C,
(B) entre 80 et 30 parties en poids d'une charge inactive, et
(C) entre 0,01 et 2 % en poids de (A) + (B) de fibres colorées courtes.

Le constituant polymérique de l'article formant une matrice solide peut être un homopolymère ou un copolymère de n'importe quelle
35 combinaison suivante de monomères qui peuvent être polymérisés, pourvu que le polymère résultant ait une température de transition vitreuse d'au moins 70°C. Parmi les monomères que l'on peut utiliser dans l'invention, il y a

le méthacrylate de méthyle (que l'on préfère comme constituant principal), d'autres acrylates et méthacrylates d'alkyle dans lesquels les groupes alkyle peuvent contenir entre 1 et 18 atomes de carbone, de préférence entre 1 et 4 atomes de carbone, le styrène, des styrènes substitués, l'acétate de vinyle, l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile, les acides acrylique et méthacrylique, les vinyl-2 et vinyl-4 pyridines, l'acide maléique, l'anhydride maléique et des esters de l'acide maléique, l'acrylamide et le méthacrylamide, l'acide itaconique, l'anhydride itaconique et des esters de l'acide itaconique, et des monomères analogues et leurs mélanges. On peut aussi ajouter des monomères polyfonctionnels à des fins de réticulation, comme des polyesters non saturés, des diacrylates et des diméthacrylates d'alkylène, l'acrylate et le méthacrylate d'allyle, le N-hydroxyméthylacrylamide et le N-hydroxyméthylméthacrylamide, le N,N'-méthylènediacrylamide et le diméthacrylamide, l'acrylate et le méthacrylate de glycidyle, le phtalate de diallyle, le divinylbenzène, le divinyltoluène, le triacrylate et le triméthacrylate de triméthylolpropane, le tétraacrylate et le tétraméthacrylate de pentaérythritol, le citrate de triallyle et le cyanurate de triallyle, et des composés analogues et leurs mélanges. On peut utiliser n'importe lequel de ces monomères pourvu que le polymère résultant ait une température de transition vitreuse d'au moins 70°C.

On peut aussi utiliser d'autres polymères qui ont la température de transition vitreuse exigée d'au moins 70°C, comme des polyesters non saturés, y compris des alkydes styréniques et maléiques et des huiles (par exemple l'huile de lin), des esters de la cellulose comme l'acétate de cellulose et le butyrate d'acétate de cellulose, des éthers cellulosiques comme l'éthylcellulose, des polyamides, des polycarbonates, des chlorures de polyvinyle et des copolymères, le chlorure de polyvinylidène, le polychloroprène et des résines de mélamine et époxy thermodurcissables.

On peut aussi introduire la ramification durant la réaction de polymérisation par attaque radicalaire sur le polymère à des sites convenables pour une telle attaque et par n'importe quels autres moyens classiques connus des hommes de l'art.

Les compositions de l'invention, pour la préparation d'articles décoratifs tachetés, ont une consistance liquide appropriée pour le moulage par un procédé en continu sur des feuilles ou par un procédé en discontinu. Les compositions contiennent tous les ingrédients nécessaires pour former les articles de l'invention à l'exception du système d'initiateur nécessaire pour la polymérisation.

Les systèmes d'initiateur utilisés dans la préparation des articles de l'invention sont ceux qui sont connus dans la technique. Un système d'initiateur préféré est celui décrit dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3 847 865 qui comprend un sel d'un hémipereester de l'acide maléique et un agent mercapto de transfert de chaîne. Un autre système
5 préféré décrit dans une demande de brevet (R. S. Dudinyak, n° 615 722, déposée le 2 septembre 1975), citée ici à titre de référence, comprend un sel d'un hémipereester d'acide maléique et un sel d'un oxacide de soufre. Le système d'initiateur peut être ajouté et mélangé avec la composition
10 de consistance liquide juste avant le moulage. La réaction de polymérisation commence en exposant simplement le mélange à une température d'environ 15 à 50°C et on obtient les articles de l'invention qui possèdent la charge et la fibre courte dispersées dans la matrice polymérique solide.

Durant la préparation de l'article décoratif tacheté
15 de l'invention, on peut aussi utiliser des sirops de polymère. On peut utiliser une combinaison des monomères et des polymères décrits ci-dessus, pourvu que le polymère soit soluble dans le ou les monomères et pourvu encore que le polymère résultant ait une température de transition vitreuse d'au moins 70°C.

Parmi les articles préférés de l'invention, on peut
20 citer les articles à base de polymères qui contiennent le méthacrylate de méthyle comme constituant monomérique principal. A titre d'illustration, une grande partie de la description suivante de la matrice polymérique à partir de laquelle on prépare les articles, le procédé de préparation et
25 les articles de l'invention eux-mêmes seront décrits en considérant des systèmes contenant du méthacrylate de méthyle.

Le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3 847 865 cité
précédemment (déposé le 11 décembre 1974 par R. B. Duggins) et incorporé
ici à titre de référence décrit les ingrédients et le procédé de préparation
30 d'un article en polyméthacrylate de méthyle qui utilise du trihydrate d'alumine comme charge. Le polymère, dans l'article, peut être un homopolymère de méthacrylate de méthyle ou un copolymère de méthacrylate de méthyle et d'au moins un autre composé non saturé α, β -éthylénique, le copolymère contenant de préférence plus d'environ 50 % en poids de méthacrylate de méthyle. On
35 peut citer d'autres monomères caractéristiques : l'acétate de vinyle, le styrène, des acrylates d'alkyle, des méthacrylates d'alkyle, l'acrylonitrile, des monomères acryliques polyfonctionnels comme des diacrylates d'alkylène

et des diméthacrylates d'alkylène. Le polymère méthacrylate de méthyle peut être introduit dans l'article sous la forme d'un sirop polymérisable de polymère dans le monomère, comme le décrit le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3 847 865.

5 La demanderesse a découvert selon l'invention que l'on pouvait préparer un article esthétiquement agréable en dispersant une petite quantité de fibres courtes (flocons) et colorées dans l'article. La combinaison de la translucidité communiquée par la charge de trihydrate d'alumine et de la coloration communiquée par les fibres donne un effet tacheté à
10 l'article.

Bien que les fibres courtes utilisées puissent être n'importe quelles bourres de coton ou de laine commerciales ou n'importe quelles fibres courtes facilement préparées en coupant des fibres plus longues ou un filament continu, on préfère que les fibres courtes soient
15 constituées de polymères résistants ou résistants aux intempéries comme le Nylon, l'aramide, des acryliques, polyester, polyoléfine et des polymères naturels. La concentration des fibres dans l'article est comprise entre environ 0,01 et 2 % en poids de l'article, de préférence entre environ 0,05 et environ 1 %. Les fibres doivent être assez courtes pour que l'on
20 puisse facilement les disperser dans le mélange écoulable utilisé pour fabriquer l'article. La longueur des fibres doit normalement être comprise entre environ 0,25 mm et environ 12,7 mm, de préférence entre 0,25 mm et 3,17 mm ; cependant, il peut y avoir des fibres plus longues, par exemple des fibres ayant une longueur jusqu'à environ 2,5 cm. Normalement, les
25 fibres courtes auront un denier d'environ 1 à 300, de préférence entre 1 et 48.

Les fibres courtes utilisées doivent aussi être colorées soit par teinture, soit par pigmentation. On peut utiliser n'importe quelle couleur désirée. Dans l'invention, le noir est considéré comme une couleur. L'intensité de la couleur et l'effet tacheté peuvent être augmentés ou
30 diminués par augmentation ou par diminution de la concentration des fibres dans l'article. Par exemple, pour des fibres colorées en noir, on peut utiliser une concentration plus faible que pour des fibres de couleurs claires. On peut aussi utiliser des fibres de coloration mixte. La demanderesse a découvert aussi que, dès que la solution de colorant utilisée pour colorer
35 des fibres de Nylon atteint une concentration de 6 % en poids de colorant, on ne note pratiquement plus de changement de coloration, pour une concentration en fibres constante, car les fibres sont apparemment saturées avec le colorant.

La distribution des fibres colorées a lieu au hasard dans le produit. Cela fournit un grand nombre de sites colorés ayant une intensité variée selon leur profondeur sous la surface d'observation et selon la translucidité des charges.

5 Cette vue de fibres colorées à des profondeurs importantes dans l'article, aussi bien qu'à sa surface ou à proximité de la surface, crée une texture de diverses intensités de coloration, quand on regarde à très courte distance. Cependant, lorsqu'on regarde la surface à des distances de plusieurs centimètres ou plus loin, les diversités de
10 couleur sont amorties ; la surface possède une douceur agréable et l'absence de contrastes brutaux et la coloration des fibres dominant. Cet effet tacheté communiqué aux articles de l'invention fournit un aspect agréable à regarder.

Les charges, comme le trihydrate d'alumine qui est translucide, adoucissent le contraste entre les sites colorés et la matrice
15 qui les entoure alors que, dans les articles en simili-marbre, elles servent à intensifier le contraste entre une veine contenant le pigment et la matrice.

Quand on remplace le trihydrate d'alumine par une charge pratiquement opaque comme le carbonate de calcium, la visibilité des fibres colorées à la surface, ou à proximité de la surface, l'emporte beaucoup sur
20 la visibilité des charges en profondeur dans l'article. En conséquence, la surface de coloration visible (en supposant la même quantité de fibres) est réduite et le contraste entre les sites colorés et la matrice qui les entoure est augmenté. Lorsqu'on utilise un mélange de fibre translucide et opaque,
25 on peut obtenir différents degrés de contraste pour les articles de l'invention.

Eventuellement, on peut aussi ajouter d'autres pigments au mélange à partir duquel on prépare les articles de l'invention. On peut par exemple utiliser des petites quantités de TiO_2 pour réduire au minimum les variations de coloration dans le produit final. Lorsqu'on prépare des
30 feuilles minces, on peut ajouter du TiO_2 pour opacifier les feuilles transparentes.

Dans la préparation du mélange écouable utilisé pour fabriquer l'article de l'invention, par exemple des éviers et des dessus décoratifs de baignoires, des plans de travail pour cuisines et des étagères
35 ou supports analogues pour salles de bains, on préfère ajouter les fibres courtes au sirop de méthacrylate de méthyle avant d'ajouter la charge et les autres ingrédients, de façon à détruire toute touffe de fibres présente et à facilement disperser les fibres dans le sirop et le mélange résultant. Les autres ingrédients peuvent être ajoutés, comme c'est connu dans la technique.

Bien que l'ordre de mélange des ingrédients, à savoir le sirop, la charge et les fibres, ne soit pas d'une importance capitale et qu'on envisage également le mélange de grandes quantités, on préfère que les ingrédients soient mélangés en continu durant la préparation de

5 l'article de l'invention, de façon à obtenir une distribution uniforme de la fibre. La demanderesse a découvert que la charge et la fibre pouvaient être ajoutées séparément à un courant de sirop. Ceci augmente l'uniformité du mélange et donne une reproductibilité et une uniformité importantes de la couleur. Le système d'initiateur est ensuite ajouté à la fin ou près
10 de la fin du courant, juste avant l'étape de moulage.

La charge préférée à utiliser dans l'invention est le trihydrate d'alumine, car elle communique la plus grande translucidité à l'article, bien que l'on puisse aussi utiliser des mélanges d'autres charges et de trihydrate d'alumine. On peut aussi utiliser d'autres charges comme
15 la silice, l'alumine, le carbonate de calcium, le TiO_2 , du mica broyé et des charges analogues. La charge utilisée doit être inerte. Par charge inerte, on entend une charge qui n'est pratiquement pas modifiée par les autres ingrédients présents durant la préparation des articles tachetés de l'invention et aussi par le procédé de polymérisation lui-même. L'article peut
20 contenir entre 30 et 80 parties en poids, de préférence entre 40 et 70 parties, de charge.

Les articles tachetés selon l'invention peuvent être préparés par des procédés classiques. Dans un procédé de feuille en continu, le mélange écoulable peut être introduit sur une courroie mobile qui est
25 recouverte avec un agent de décollement, tel que l'alcool polyvinylique. La courroie se déplace entre des parois de soutènement pour éviter que le mélange ne tombe. Le mélange peut aussi être versé dans des moules de formes variées. Les articles ainsi formés prennent la forme donnée, ce qui produit ainsi des articles utiles pour une variété d'applications. Alors que des
30 protubérances placées de façon appropriée fournissent des articles avec, dans le cas par exemple des éviers et des baignoires, les orifices nécessaires, les articles de l'invention possèdent une bonne aptitude à l'usinage et peuvent être percés, coupés, poncés, etc., selon les nécessités.

Les articles tachetés selon l'invention possèdent
35 d'excellentes propriétés physiques qui les rendent particulièrement aptes pour des applications qui nécessitent une bonne résistance à l'altération et à l'attaque, ou aux taches, par des produits chimiques ménagers et au

dommage général (tel que rayage et décapage) que subissent un grand nombre de ces articles durant leur temps de service. Parce que l'effet tacheté n'est pas seulement une propriété de surface des articles de l'invention, on peut réparer leurs surfaces sans que la surface prenne un aspect flou.

5 Les articles de l'invention peuvent être essayés dans des conditions variées d'utilisation simulée pour déterminer leur performance et, en particulier, pour savoir si la présence de la fibre dans les articles diminue les propriétés globales par comparaison avec du simili-marbre.

10 Quand des échantillons d'articles tachetés contenant des fibres jaunes de Nylon sont trempés dans l'eau, à la température ambiante pendant 5 mois, la demanderesse a découvert que le Nylon ne donne pas de duvet ni ne provoque de gonflement des articles à la surface ou au voisinage de la surface.

15 Pour déterminer le rougissement, les échantillons peuvent être plongés pendant 16 h dans un bain-marie à 70°C. Un échantillon passé ne rougit pas ou devient blanc. La résistance aux taches peut être mesurée de la façon suivante. On conditionne les échantillons par frottement humide avec une poudre à récurer ménagère et de l'étamine, en utilisant au
20 moins 20 cycles de frottement. On applique sur les échantillons d'essai environ 2 gouttes de chacun des réactifs liquides énumérés ci-dessous et une quantité analogue des réactifs solides. On effectue un essai avec le réactif non recouvert et l'autre essai avec chaque réactif recouvert d'un petit verre de montre pour empêcher l'évaporation et pour assurer le contact avec les
25 échantillons d'essai. On laisse les échantillons pendant la durée prescrite, à une température de $23 \pm 2^\circ\text{C}$ et sous une humidité relative de $50 \pm 5\%$. A la fin de l'intervalle de temps approprié, on enlève les réactifs en excès en les séchant doucement avec un chiffon de papier.

Réactifs.

	<u>Durée</u>
30 Crayon noir	16 h
Cirage noir liquide	"
Encre bleue lavable	"
Solution de violet de gentiane	"
Rouge à lèvres (tons opposés, de Avon)	"
35 Teinture pour cheveux (tons opposés, de Miss Clairol)	"
Cigarette	"
Pâte dentifrice	"
Café	"
Thé	"

	<u>Réactifs</u>	<u>Durée</u>
	Moutarde	
	Décolorant	16 h
	Dissolvant de vernis à ongles	"
		"
5	Solution d'iode (alcool contenant 1 % d'iode)	4 h
	Solution d'iode (alcool contenant 1 % d'iode)	16 h

Les échantillons tachés seront soumis à des essais de nettoyage immédiatement après la période indiquée ci-dessus et évalués à ce moment. A chaque tache, recouverte et non recouverte, on attribuera un nombre selon le procédé d'estimation suivant.

(1) On lave l'article à l'eau du robinet et avec de l'étamine (20 cycles de frottement avec une pression normale de la main). On sèche avec du papier filtre. On définit une tache comme un changement de texture de la surface ou comme un changement de couleur. On attribuera la valeur 1 aux articles non tachés après le lavage (1 = pas de taches).

(2) Les taches présentes après le lavage initial à l'eau seront lavées avec de l'alcool (alcool commercial pour frotter) ou du naphte (fluide plus léger) en utilisant de l'étamine et un cycle de 20 frottements effectués avec une pression normale de la main. On lave à l'eau du robinet et on sèche au papier filtre. On attribuera la valeur 2 aux articles non tachés après ce traitement (2 = tache enlevable par l'alcool ou le naphte).

(3) Si, à l'issue des deux lavages précédents, il subsiste des taches, on les frottera (20 cycles de frottement) avec de la poudre ménagère à récurer et de l'étamine humide, avec une pression normale de la main. On lave à l'eau du robinet et on sèche au papier filtre. La réduction d'éclat due au récurage avec la poudre à récurer ne constitue pas une tache. On attribue la valeur 3 aux articles dont les taches sont enlevées avec de la poudre à récurer (3 = tache enlevable par une première application de poudre à récurer).

(4) Les taches présentes après les nettoyages précédents seront frottées (40 frottements supplémentaires) avec de la poudre à récurer et de l'étamine humide en utilisant une pression normale de la main. On lave à l'eau du robinet et on sèche au papier filtre. La réduction d'éclat due au frottement avec la poudre à récurer ne constitue pas une tache. On attribue la valeur 4 aux articles dont les taches sont enlevables par ce nettoyage supplémentaire (4 = tache enlevable par deux nettoyages avec de la poudre à récurer).

(5) On attribue la valeur 5 à tout article dont les taches subsistent après les nettoyages décrits précédemment.

En général, les articles selon l'invention peuvent être très bien travaillés comme on l'observe durant les opérations de perçage, de coupage et de ponçage.

Si on le désire, on peut mesurer l'intensité de coloration avec des colorimètres commerciaux sur les articles finis et après décapage des surfaces des articles pour déterminer le changement de couleur éventuel. Ce qui est plus important, cependant, puisque les articles tachetés de l'invention sont souvent utilisés à la maison, c'est l'observation à l'oeil nu qui constitue le meilleur essai d'un esthétisme agréable.

Les exemples suivants dans lesquels, sauf indication contraire, les parties et pourcentages sont exprimés en poids, illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée.

15 EXEMPLES 1 à 5

On prépare 5 mélanges contenant 65 % de charge (trihydrate d'alumine) et respectivement 0,1, 0,2, 0,3, 0,5 et 0,8 % de fibres jaunes de Nylon. Les fibres ont 1,01 mm de longueur et 3 deniers et elles ont été teintes dans une solution de colorant jaune (concentration en colorant : 3 %).

Pour chaque mélange, les ingrédients sont les suivants :

	<u>Ingrédients</u>	<u>Parties</u>
	Sirop de méthacrylate de méthyle (18 % de polymère dans du monomère) contenant 1 % de diméthacrylate d'éthylèneglycol (viscosité Brookfield = 42 cPo, axe = 1, 30 tr/mm)	674
25	Bourre (fibres) jaune	2, 4, 6, 10, 16
	Trihydrate d'alumine (Alcoa C-33)	1284
	Acide peroxymaléique de t-butyle	14,6
	Eau	1,6
	Ca(OH) ₂ , suspension à 30 % dans le sirop	22,2
30	Dimercaptoacétate d'éthylèneglycol	2,12

Avant l'addition des deux derniers ingrédients, on sort chaque mélange et on le chauffe à 40°C. L'addition des deux derniers ingrédients provoque une réaction exothermique qui dure environ 9 mn. Dans tous les cas, la température maximale atteinte est de 120-124°C.

On prépare les échantillons en versant chaque mélange dans un moule de 20,3 cm x 20,3 cm x 1,9 cm préchauffé à 40°C. On recouvre chaque moule avec un film d'alcool polyvinylique.

Les échantillons ont des propriétés physiques comparables à celles d'un échantillon préparé sans fibres. Les fibres sont entièrement dispersées dans chaque échantillon. Les échantillons sont translucides, ont une intensité variable de coloration jaune et sont d'un

5 esthétique agréable à cause de l'effet tacheté. On indique ci-dessous les résultats des essais pour des échantillons contenant 0,3 % de fibres et on compare avec un échantillon témoin identique aux échantillons contenant les fibres à la seule exception qu'il ne contient pas de fibres.

	<u>Résultats des essais</u>	<u>0,3 % de fibres</u>	<u>Témoin</u>
10	Rougisement	non	non
	Résistance aux taches :		
	Crayon	3	3
	Cirage liquide (noir)	3	3
	Encre lavable (bleue)	3	3
15	Violet de gentiane	4	3
	Rouge à lèvres	3	2
	Taïnture pour cheveux	3	3
	Cigarette	4	3
	Pâte dentifrice	5	5
20	Café	1	1
	Thé	3	3
	Moutarde	1	1
	Agent décolorant	1	1
	Dissolvant de vernis à ongles	3	3
25	Solution d'iode (4 h)	3	3
	Solution d'iode (16 h)	3	3
	Dureté (Rockwell M; ASTM-D-785-65)	93,0	93,5
	Eclat à 60° (direction de l'appareil)	20	21

Les données précédentes montrent que l'introduction

30 des fibres, pour donner l'effet tacheté, ne modifie pas de façon nuisible les propriétés physiques du simili-marbre.

EXEMPLE 6

On répète le procédé de l'exemple 1 sauf qu'on fait varier la longueur et le denier des fibres de Nylon, qu'on les teint avec des

35 colorants de différentes couleurs de solutions de concentrations variables et qu'on les ajoute au mélange à des concentrations variées. Tous les échantillons ont un effet tacheté agréable reflétant les couleurs des fibres utilisées.

Fibres			Colorant	
Denier	Longueur (mm)	Concentration (%)	Couleur *	Concentration de solution (%)
3	1,01	0,2	Bleu NSGL	4
3	1,39	0,2	Bleu 22 192	?
3	1,39	0,2	Vert 42 138	?
3	0,76	0,05	Jaune Ingalan	4
"	"	0,2	"	1
"	"	"	"	2
"	"	"	"	4
6	2,54	0,16	Or	?
6	"	0,3	Jaune	4
48	"	0,3	Jaune	?
18	"	0,2	Jaune	6

* Les colorants sont des produits commerciaux provenant de Sandoz Colors and Chemicals (New Jersey).

Bien entendu, diverses modifications peuvent être apportées par l'homme de l'art aux dispositifs ou procédés qui viennent d'être décrits uniquement à titre d'exemples non limitatifs sans sortir du cadre de l'invention.

RE V E N D I C A T I O N S

1. Article tacheté, caractérisé en ce qu'il contient essentiellement :
 - (A) entre 20 et 70 parties en poids d'un polymère réticulé
 - 5 ayant une température de transition vitreuse d'au moins 70°C ;
 - (B) entre 80 et 30 parties en poids d'une charge inerte; et
 - (C) entre 0,01 et 2% en poids de l'article de fibres courtes et colorées.
2. Article selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit
10 polymère est préparé à partir d'au moins un monomère choisi parmi : l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, des acrylates et des méthacrylates d'alkyle possédant entre 1 et 18 atomes de carbone dans le groupe alkyle, le styrène, des styrènes substitués, l'acétate de vinyle, l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile, la vinyl-2 pyridine, la vinyl-4 pyridine, le chlorure de vinyle,
15 l'acide maléique, l'anhydride maléique, des esters de l'acide maléique, l'acrylamide, le méthacrylamide, le chlorure de vinylidène, l'acide itaconique, des esters de l'acide itaconique et à partir d'au moins un autre monomère choisi parmi des diacrylates d'alkylène, des diméthacrylates d'alkylène, l'acrylate d'allyle, le méthacrylate d'allyle, l'acrylate de glycidyle, le méthacrylate
20 de glycidyle, le phtalate de diallyle, le divinyltoluène, le triacrylate de triméthylolpropane, le triméthacrylate de triméthylolpropane, le tétraacrylate de pentaérythritol, le tétraméthacrylate de pentaérythritol, le cyanurate de triallyle, le N-hydroxyméthylacrylamide, le N-hydroxyméthylméthacrylamide, le N,N'-méthylènediacrylamide et le N,N'-méthylènediméthacryla-
25 mide.
3. Article selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit polymère est à base d'au moins un membre du groupe constitué de polyesters non saturés, d'esters cellulosiques, d'éthers cellulosiques, de polyamides, de polycarbonates, de résines époxy et de mélamine.
- 30 4. Article selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit polymère est du poly(méthacrylate de méthyle) réticulé.
5. Article selon la revendication 1, caractérisé en ce que ladite charge inerte est au moins un membre du groupe constitué par le trihydrate d'alumine, l'alumine, la silice, le carbonate de calcium, le mica et le
35 dioxyde de titane.
6. Article selon la revendication 1, caractérisé en ce que lesdites fibres sont choisies parmi les fibres de Nylon, d'Aramide, de polyester, acryliques, de polyoléfine et les fibres naturelles.

7. Article selon la revendication 6, caractérisé en ce que les fibres ont une longueur comprise entre environ 0,25 et environ 12,7 mm et un denier d'environ 1 à 300.
8. Article selon la revendication 7, caractérisé en ce que les fibres sont présentes à une concentration de 0,05 à 1% en poids de l'article.
9. Article tacheté, caractérisé en ce qu'il contient essentiellement :
- (A) entre 30 et 60 parties en poids d'un polymère réticulé ayant une température de transition vitreuse d'au moins 70°C,
 - (B) entre 40 et 70 parties en poids d'une charge inerte, et
 - (C) entre 0,05 et 1% en poids de l'article, de fibres colorées ayant une longueur d'environ 0,25 à environ 12,7 mm et un denier entre environ 1 et 300.
10. Article selon la revendication 9, caractérisé en ce que ledit polymère réticulé est un copolymère d'au moins 50% en poids, par rapport au poids du polymère, de méthacrylate de méthyle, d'au moins un autre monomère non saturé α,β -éthylénique et d'au moins un monomère polyfonctionnel.
11. Article selon la revendication 9, caractérisé en ce que ledit polymère réticulé est préparé à partir d'un polyester non saturé.
12. Article tacheté selon l'une quelconque des revendications 9 à 11, caractérisé en ce qu'il contient essentiellement :
- (A) entre 30 et 60 parties en poids de poly(méthacrylate de méthyle) réticulé,
 - (B) entre 40 et 70 parties en poids de trihydrate d'alumine, et
 - (C) entre 0,05 et 1% en poids de courtes fibres colorées de Nylon.
13. Article tacheté selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'il contient essentiellement :
- (A) entre 20 et 70 parties en poids d'un polymère réticulé ayant une température de transition vitreuse d'au moins 70°C, ledit polymère étant préparé à partir d'au moins un monomère choisi parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, des acrylates et des méthacrylates d'alkyle possédant entre 1 et 18 atomes de carbone dans le groupe alkyle, le styrène, des styrènes substitués, l'acétate de vinyle, l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile, la vinyl-2 pyridine, la vinyl-4 pyridine, le chlorure de vinyle, l'acide maléique, l'anhydride maléique, des esters d'acide maléique, l'acrylamide, le méthacrylamide, le chlorure de vinylidène, l'acide itaconique et des esters d'acide itaconique et d'au moins un autre monomère choisi parmi des

diacrylates d'alkylène, des diméthacrylates d'alkylène, l'acrylate d'allyle, le méthacrylate d'allyle, l'acrylate de glycidyle, le méthacrylate de glycidyle, le phtalate de diallyle, le divinyltoluène, le triacrylate de triméthylolpropane, le triméthacrylate de triméthylolpropane, le tétra-

5 acrylate de pentaérythritol, le tétraméthacrylate de pentaérythritol, le cyanurate de triallyle, le N-hydroxyméthylacrylamide, le N-hydroxyméthyl-méthacrylamide, le N,N'-méthylènediacrylamide et le N,N'-méthylènediméthacrylamide;

(B) entre 80 et 30 parties en poids d'une charge inerte choisie

10 parmi le trihydrate d'alumine, l'alumine, la silice, le carbonate de calcium, le mica, le dioxyde de titane et leurs mélanges;

(C) entre 0,01 et 2% en poids de l'article de fibres courtes colorées choisies parmi des fibres de Nylon, d'Aramide, de polyester, acryliques, de polyoléfine et des fibres naturelles.

15 14. Procédé pour préparer l'article tacheté selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend l'addition séparée, à un courant de sirop polymérisable de polymère dans du monomère, d'une charge inerte et de fibres courtes colorées, puis d'un système initiateur et enfin l'exposition finale du mélange à une température comprise entre 15 et 50°C.

20 15. Composition de consistance liquide nécessaire comme intermédiaire pour la préparation de l'article tacheté selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle contient :

(A) entre 20 et 70 parties en poids d'un sirop polymérisable de polymère dans du monomère ;

25 mélangé avec :

(B) entre 80 et 30 parties en poids d'une charge inerte ; et

(C) entre 0,01 et 2 parties en poids de la composition totale de fibres courtes colorées ;

dans laquelle le polymère résultant a une température de transition vitreuse

30 d'au moins 70°C.

16. Composition selon la revendication 15, nécessaire comme intermédiaire pour la préparation de l'article tacheté selon la revendication 1, caractérisée en ce que ledit polymère résultant contient plus de 50% en poids du polymère de méthacrylate de méthyle.

35 17. Composition de consistance liquide selon la revendication 15, nécessaire comme intermédiaire pour la préparation de l'article tacheté selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle contient :

(A) entre 30 et 60 parties en poids d'un sirop polymérisable de poly(méthacrylate de méthyle) dans du méthacrylate de méthyle ; que l'on mélange avec :

- 5 (B) entre 70 et 40 parties en poids de trihydrate d'alumine ; et
(C) entre 0,05 et 1% en poids par rapport au poids de la composition de fibres courtes et colorées de Nylon.